Über

einige Verbindungen des Wismuths

mit

aromatischen Radikalen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen philosophischen Fakultät

der Landesuniversität Rostock

vorgelegt

von

Arnold Gillmeister

aus

Hamburg.

Rostock.

Dissertations-Druckerei.

1896.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Theoretischer Teil.

Eine der schwierigsten Aufgaben, welche die Chemie zu lösen hat, ist die genaue Erforschung der Eigenschaften der Elemente und zwar deshalb, weil die genaue Feststellung der Natur der Elemente eine möglichst eingehende Kenntnis der Verbindungen der Elemente mit anderen Elementen voraussetzt. Nur aus den Eigenschaften der Verbindungen und dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen sind wir im stande, Rückschlüsse auf die chemische Natur der einzelnen Elemente zu machen. Je eingehender und genauer die einzelnen Verbindungen nach jeder Richtung hin studiert sind, desto sicherer ist man in der Lage, den chemischen Charakter des betreffenden Elementes klarzulegen.

Bei der Mehrzahl der Elemente sind wir nun einzig und allein auf anorganische Verbindungen angewiesen, um uns durch das genaue Studium derselben ein Bild von dem Charakter des betreffenden Elementes zu machen. Es giebt aber auch eine grosse Reihe von Elementen, die im stande

sind, organische Verbindungen zu bilden, d. h. mit Kohlenwasserstoffen oder anderen Kohlenstoff enthaltenden Radikalen sich zu vereinigen. Und gerade diese organischen Verbindungen sind es, die uns wegen der Klarheit ihrer Konstitution und, weil wir sie in den meisten Fällen synthetisch aufbauen können, den besten Aufschluss über die Natur der Elemente geben.

Die grosse Schwierigkeit der Feststellung des chemischen Charakters der Elemente macht es erklärlich, dass man erst verhältnismässig spät in der Lage war, die Elemente systematisch zu ordnen. Die ersten Versuche dieser Art gründeten sich auf zum Teil rein physikalische Eigenschaften, wie z. B. Einteilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle, Schwermetalle und Leichtmetalle. Später ordnete man die Elemente nach den Gmelin'schen Äquivalentgewichten. Erst nachdem durch Laurent und Gerhardt die Begriffe Äquivalent, Atom und Molekül festgelegt waren, entdeckte man sehr bald bestimmte Regelmässigkeiten und Beziehungen der Atomgewichte zu den Eigenschaften der Elemente.

Mendelejeff und fast gleichzeitig mit ihm L. Meyer[1] waren es, die i. J. 1869 die für die systematische Chemie äusserst wichtige Entdeckung machten, dass die Elemente in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften eine regelmässige Periodicität aufwiesen, die sich aus der fortlaufenden Ordnung nach Atomgewichten bei Überschreiten von

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. G. XIII, 259.

an einer bestimmten Stelle regelmässig wiederkehrenden Wendepunkten ergab. Mendelejeff stellte nun dementsprechend die Elemente tabellarisch so zusammen, dass er die Horizontalreihe bei dem siebenten Element abbricht und dann eine weitere Horizontalreihe folgen lässt. In den sich aus dieser Anordnung ergebenden Vertikalreihen, deren Anfangsglieder er als typische Elemente bezeichnet, finden sich dann die Elemente einer Familie oder Gruppe, die in ihren Eigenschaften grosse Ähnlichkeiten aufweisen, zusammen.

Dieses erste natürliche System gab nun Anlass zu eingehenden Forschungen, interessanten Entdeckungen und Hypothesen, die namentlich von L. Meyer behandelt worden sind. L. Meyer sprach zuerst den Satz aus, dass fast sämtliche Eigenschaften der Elemente periodisch wiederkehrende Funktionen ihrer Atomgewichte seien.

Von den vielen Beziehungen zwischen Atomgewicht und Eigenschaften der Elemente sei hier nur der mit dem Atomgewicht zunehmende elektropositive Charakter, sowie die Konstanz der chemischen Maxivalenz innerhalb der einzelnen Familien hervorgehoben, zwei Gesetzmässigkeiten, die sich mehr oder weniger deutlich in jeder Gruppe ausgeprägt finden.

Eine Gruppe, die in mehrfacher Beziehung von besonderem Interesse ist, nämlich weil sie erstens im periodischen System eine Stelle einnimmt, die gewissermassen die Grenzscheide zwischen der früher

üblichen Einteilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle bildet, zweitens fast die einzige Gruppe ist, deren Glieder sämtlich mit organischen Radikalen in Verbindung gebracht werden können, ist die Stickstoffgruppe. Bei den hierher gehörigen Elementen Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth tritt schon bei Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der allmähliche Übergang von Nichtmetall (Stickstoff) zum Metall (Wismuth) sehr deutlich hervor, der sich z. B. auch in der zunehmenden Schwerflüchtigkeit ausspricht. Was nun das elektrochemische Verhalten betrifft, so ist das Zunehmen des elektropositiven Charakters mit steigendem Atomgewicht auch in dieser Gruppe deutlich erkennbar. Dem elektropositiven Wasserstoff gegenüber zeigen die Elemente der Stickstoffgruppe vom Stickstoff zum Wismuth abnehmende Affinität. Das Ammoniak ist eine verhältnismässig stabile Verbindung, der Phosphorwasserstoff PH_3 ist schon unbeständiger und zerfällt leicht in der Hitze; AsH_3 zersetzt sich beim gelinden Erwärmen in seine Komponenten, beim Antimonwasserstoff SbH_3 ist dies schon bei gewöhnlicher Temperatur der Fall, so dass seine Reindarstellung nur schwer gelingt. Wismuth endlich lässt sich überhaupt nicht mehr mit Wasserstoff verbinden. Dem Wasserstoff gegenüber zeigen sich die Elemente der Stickstoffgruppe nur dreiwertig; es erscheinen also von den fünf Angriffspunkten, welche dieselben anderen Elementen gegenüber zu bieten vermögen, nur drei reaktionsfähig.

Stickstoff und Phosphor binden allerdings auch vier Atome Wasserstoff, wenn die fünfte Valenz durch ein elektronegatives Element, z. B. Chlor, Brom oder Jod besetzt ist. Derartige Verbindungen sind NH_4Cl, PH_4Br und PH_4J. Bei den Sauerstoffverbindungen zeigt sich wechselnde Valenz. Es sind von sämtlichen Elementen der Stickstoffreihe Verbindungen R_2O_3 und R_2O_5 bekannt, von denen das Phosphorpentoxyd P_2O_5 die beständigste ist. Während N_2O_5 sich nur auf Umwegen darstellen lässt, zeigt P_2O_3 das Bestreben, durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff in den fünfwertig gesättigten Zustand überzugehen. As_2O_5 dagegen liefert beim Glühen mit Leichtigkeit As_2O_3. Aus Sb_2O_5 entsteht durch Hitze Sb_2O_4, und endlich Bi_2O_5 zeigt so grosse Tendenz in Bi_2O_3 und Sauerstoff zu zerfallen, dass seine Reindarstellung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Die Stärke der drei in den dreiwertig gesättigten Verbindungen in Aktion tretenden Valenzen scheint also mit dem Atomgewicht zu wachsen. Ferner zeigt sich bei den Sauerstoffverbindungen sehr deutlich die Zunahme des basischen Charakters mit dem Atomgewicht. Die Oxyde des Stickstoffs und Phosphors sind Anhydride starker Säuren. Beim Arsentrioxyd As_2O_3 zeigt sich ebenfalls noch vorwiegend Säureanhydridcharakter; Sb_2O_3 zeigt ein schwankendes Verhalten: gegenüber starken Basen tritt es als Säure auf, gegen starke Säuren aber entschieden als Base. Beim Bi_2O_3 ist der basische Charakter unverkennbar. Das sehr un-

beständige Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 scheint allerdings noch schwach saure Eigenschaften zu haben.

Die Schwefelverbindungen zeigen die grössten Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Stickstoff bildet allerdings nur eine Verbindung mit Schwefel, den sehr explosiven Schwefelstickstoff von der Zusammensetzung S_2N_2. Beim Antimon finden wir die Affinität zum Schwefel schon soweit abgeschwächt, dass sich die Verbindung Sb_2S_5 nur auf Umwegen darstellen lässt. Wismuth endlich bildet nur ein Trisulfid.

Bieten schon diese wechselnden Beziehungen der Elemente der Stickstoffgruppe in anorganischen Verbindungen eine Reihe von interessanten Punkten, so war es von ganz besonderem Wert, das Verhalten des Stickstoffs, Phosphors, Arsen, Antimons und Wismuths gegenüber organischen Radikalen zu studieren.

Wie schon bemerkt, gelang es sämtliche Glieder der Hauptgruppe der Stickstoffreihe mit organischen Radikalen, aliphatischen wie aromatischen, in Verbindung zu bringen. Die Stickstoffverbindungen sind am längsten bekannt und machen in ihrer Gesamtheit einen grossen Bruchteil der ganzen organischen Chemie aus, während vom letzten Gliede der Reihe, dem Wismuth, bis jetzt nur eine beschränkte Anzahl organischer Verbindungen dargestellt ist. Einen wie grossen Einfluss die Einführung organischer Radikale in Verbindungen der Stickstoffelemente besonders auf das elektrochemische Verhalten und die

Valenz hat, zeigt sich schon sehr deutlich bei den Wasserstoffverbindungen. Werden im Ammoniak die Wasserstoffatome successive durch die Methylgruppe CH_3 substituiert, so steigt die Basicität mit der Anzahl der Alkylgruppen. Methylamin NH_2CH_3 ist stärker basisch als Ammoniak, Dimethylamin $NH(CH_3)_2$ ist noch basischer, am stärksten das Trimethylamin. Letzteres addiert mit grösster Leichtigkeit Jodmethyl und diese Verbindung lässt sich selbst durch Alkali nicht mehr zersetzen. Das Tetramethylammoniumhydroxyd übertrifft an Basicitit selbst die Hydroxylverbindungen der Alkalimetalle. Treten aromatische Radikale in das Ammoniak ein, so zeigt sich dagegen eine Abschwächung des basischen Charakters. Das Anilin zeigt sich wenigstens in der Kälte schwächer basisch als NH_3, in der Hitze allerdings zersetzt es Ammoniaksalze. Das Diphenylamin ist noch weniger basisch als Anilin, die Salze zersetzen sich schon mit Wasser. Das Triphenylamin endlich bildet überhaupt keine Salze mehr und ist kaum noch basisch zu nennen.

Während sich bei Einführung von aliphatischen Radikalen der Phosphorwasserstoff PH_3 ganz ähnlich verhält wie Ammoniak, tritt bei Eintritt von aromatischen Radikalen namentlich die Additionsfähigkeit von Halogenen stark hervor, besonders beim Triphenylphosphin. Im Arsenwasserstoff lassen sich nicht weniger als drei Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzen. Verbindungen wie $As(CH_3)H_2$ oder $As(C_6H_5)_2H$ und $As(C_6H_5)H_2$ haben

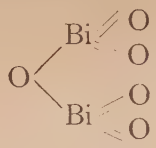
bis jetzt noch nicht erhalten werden können. In neuester Zeit ist allerdings das Dimethylarsin[1] durch Reduktion von Kakodyloxyd dargestellt. — Dagegen sind Trimethylarsin und Triphenylarsin leicht zugänglich.

In gleicher Weise wie Arsen verhält sich das Antimon, es existieren nur tertiäre Stibine von der Formel SbR_3. Dem Antimon schliesst sich das letzte Glied dieser Reihe, das Wismuth, an. Auch dieses bildet mit aliphatischen wie aromatischen Radikalen nur tertiäre Verbindungen. Die tertiären Arsine und Stibine addieren noch mit Leichtigkeit Jodalkyle und Halogene. Das Wismuth vermag, wie die Untersuchungen von Michaelis und Marquardt[2] ergeben haben, wenn es mit aliphatischen Radikalen verbunden ist, nicht mehr zwei Atome Halogen oder ein Molekül Jodalkyl aufzunehmen, vielmehr wirkt Chlor, Brom und Jod substituierend ein, indem zweifach und einfach alkylierte Wismuthhaloïde entstehen. Das Wismuthtriphenyl $(C_6H_5)_3Bi$ dagegen zeichnete sich durch die leichte Additionsfähigkeit von Chlor und Brom aus. Jodalkyle konnten auch hier nicht mehr addiert werden.

Das Wismuthtriphenyl und seine Chlor- und Bromadditionsprodukte wurden i. J. 1886 von Michaelis und Polis[3] entdeckt. Gerade beim Wismuth war die Darstellung des Triphenylwismuthdichlorids $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$

[1]) Ber. 1894, II 1378.
[2]) Dissertation, Tübingen.
[3]) Ber. XX 53.

und des Bromids $Bi(C_6H_5)_3Br_2$ von sehr grosser Wichtigkeit, weil durch die Existenz dieser Verbindungen die Fünfwertigkeit des Wismuths unzweifelhaft bewiesen war. Die einzige anorganische Wismuthverbindung, die auf eine Fünfwertigkeit schliessen lässt, des schon oben erwähnten Pentoxyd oder Wismuthsäureanhydrid hat vielleicht die Konstitution



ist aber so wenig charakterisiert und von so grosser Unbeständigkeit, dass es zum Beweise der Fünfwertigkeit des Wismuths wenig geeignet erschien. Im Triphenylwismuthdichlorid und -dibromid liegen aber nun sehr beständige und wohlcharakterisierte unzweifelhaft fünfwertig gesättigte Verbindungen vor, durch deren Existenz sich das Wismuth dem Arsen und Antimon eng anschliesst. Es zeigt sich hier aufs deutlichste, von wie grossem Wert die organische Chemie für die Feststellung der Valenzen und des chemischen Charakters der Elemente ist.

Es sei mir nun gestattet, einen kurzen Überblick über sämtliche bis jetzt dargestellte Verbinbindungen des Wismuths mit aliphatischen wie aromatischen Radikalen folgen zu lassen.[1]

Die erste organische Wismuthverbindung erhielt Löwig[2] i. J. 1851 durch Einwirkung von Jodäthyl

[1]) Vergl. Tabelle am Schlusse.
[2]) Annal. 85, 355.

auf eine Legierung von Wismuth mit Kalium, welche er durch heftiges Glühen eines Gemisches von Weinstein und Wismuthpulver herstellte, es war dies das Wismuthtriäthyl $Bi(C_2H_5)_3$. Im Jahre 1852 durch Breed[1] und i. J. 1854 durch Dünhaupt[2] wurde das Wismuthtriäthyl oder Bisäthyl, wie Breed es nannte, genauer untersucht. Dünhaupt stellte schon einige Derivate von $Bi(C_2H_5)_3$ dar, so eine Schwefelverbindung $Bi(C_2H_5)_3S + 2Bi_2S_3$, ein Jodid $Bi_2(C_2H_5)_3J_5$, das als ein Gemisch von BiJ_3 und $Bi(C_2H_5)_3J_2$ erkannt wurde, sowie auch ein Chlorid $Bi(C_2H_5)Cl_2$ und eine Jodverbindung $Bi(C_2H_5)J_2$.

Erst im Jahre 1887 wurden die Verbindungen des Wismuths mit Alkylen durch die Arbeiten von Michaelis und Marquardt[3] einer genauen Untersuchung unterzogen. Dieselben bedienten sich zur Darstellung dieser Verbindungen nicht der Synthese von Löwig, sondern wandten eine analoge Methode an, wie sie A. W. von Hoffmann zur Reindarstellung von Phosphinen und Arsinen der aromatischen Reihe zuerst benutzt hatte, nämlich die Einwirkung von Zinkalkyl auf die Chloride des Phosphors und Arsens. Da jedoch das Wismuthchlorid in organischen Lösungsmitteln, die für die Darstellung in Betracht kommen konnten, nicht löslich ist, so verwendeten Michaelis und Marquardt statt Wismuthtrichlorid die entsprechende Bromverbindung, die sich durch ihre

---

[1]) Annal. 82, 106.
[2]) Annal. 92, 371.
[3]) Annal. 251.

Leichtlöslichkeit in Äther auszeichnet. Durch Wechselwirkung von Zinkalkyl und Wismuthtribromid in ätherischer Lösung gelang es Michaelis und Marquardt in der That, ein Trimethyl-Bismutin, das Triäthyl-, sowie ein Triisoamyl- und Triisobutyl-Wismuth darzustellen. Alle diese Verbindungen bildeten mit alleiniger Ausnahme des Trimethylwismuth an der Luft von selbst entzündliche und durch Feuchtigkeit leicht zersetzliche Flüssigkeiten von sehr unangenehmem Geruch. Die Methylverbindung siedet im Kohlensäurestrom unter normalem Druck bei 106°, das Triisobutylwismuth lässt sich nicht mehr bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren. Beim Triisoamylwismuth hat die Unbeständigkeit bereits einen derartigen Grad erreicht, dass es selbst unter vermindertem Druck nicht mehr unzersetzt destillierbar ist, so dass eine vollständige Isolierung nicht gelang. Durch direkte Einwirkung von Chlor und Brom entstehen, wie schon oben angedeutet, aus den aliphatischen Bismutinen alkylsubstituierte Wismuthhaloïde, z. B.

$$Bi(CH_3)_3 + Cl_2 = Bi(CH_3)_2Cl + CH_3Cl.$$

So sind dargestellt aus dem Trimethylwismuth ein Dimethylwismuthchlorid, ferner ein analoges Bromid $Bi(CH_3)_2Br$, beides gut krystallisierende und beständige Verbindungen. Durch Zusammenbringen von Wismuthalkyl mit Wismuthhalogenen wurde von Marquardt auch ein Monomethylwismuthdichlorid und das entsprechende Dibromid erhalten, ersteres krystallinisch und schon leicht zersetzlich, letzteres als

amorphes jedoch luftbeständiges Pulver. Die Verbindung $Bi(CH_3)J_2$ entsteht, wenn man $Bi(CH_3)_3$ und CH_3J unter Druck auf einander einwirken lässt, wobei sich Äthan abspaltet:

$$Bi(CH_3)_3 + 2\,CH_3J = BiCH_3J_2 + 2\,C_2H_6.$$

Es bestätigt sich also auch beim Wismuth, dass weder quaternäre Bismuthoniumverbindungen noch sich vom hypothetischen Wismuthwasserstoff ableitende primäre und sekundäre Bismuthine existenzfähig sind, wohl aber giebt es letztere Verbindungen, wenn an Stelle des Wasserstoffs Halogen tritt. Das Monomethylwismuthoxyd $BiCH_3O$ stellte Marquardt durch Zersetzung von Doppelverbindungen des Mono- und Dimethylwismuthbromids mit Zinkbromid durch Ammoniak in alkoholischer Lösung dar. Sowohl das Mono- wie Dimethylwismuthoxyd sind an der Luft entzündliche Körper. Auch ein Monomethylwismuthdinitrat $BiCH_3(NO_3)_2$ erhielt Marquardt aus dem Monomethylwismuthjodid mittelst salpetersaurem Silber. Von Derivaten des Wismuthtriäthyls sind bekannt: ein Bromid $Bi(C_2H_5)_2Br$, ein Dichlorid $BiC_2H_5Cl_2$, ein Dibromid $BiC_2H_5Br_2$ und ein Dijodid $BiC_2H_5J_2$. Das Dimethylwismuthbromid entzündet sich sofort an der Luft. Das Dichlorid, welches sich leicht durch Zusammenbringen einer Lösung von Wismuthtrichlorid in Eisessig mit einer solchen von Wismuthtriäthyl bildet, krystallisiert in tafelförmigen Krystallen und ist luftbeständig. Auch das Dibromid erwies sich als an der Luft unveränderlich. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthtriäthyl entsteht Monoäthyl-

wismuthdijodid, das sich erst beim Erhitzen an der Luft entzündet. Vom Wismuthisobutyl gelang es, nur ein Bromid $(C_4H_9)_2BiBr$ als tafelförmige Krystalle, ferner ein Dibromid $C_4H_9BiBr_2$ ebenfalls krystallinisch, sowie ein nicht näher untersuchtes Hydroxyd zu erhalten. Das Wismuthtriisoamyl endlich zeigte sich so unbeständig, dass nur das Dibromid $C_5H_{11}BiBr_2$ allerdings weder krystallinisch noch in analysenreinem Zustande zu isolieren gewesen ist.

Von Verbindungen des Wismuths mit aromatischen Radikalen wurde als erste das schon mehrfach erwähnte Wismuthtriphenyl $Bi(C_6H_5)_3$ i. J. 1886 von Michaelis und Polis aus Wismuthnatrium und Brombenzol dargestellt. Das Wismuthtriphenyl ist eine Verbindung, die sich durch ihr gutes Krystallisationsvermögen sowie ihre Beständigkeit auszeichnet. Es ist dimorph. In der Regel krystallisiert es in Prismen, die bei 78° schmelzen, manchmal jedoch auch in Tafeln vom Schmelzpunkt 75°. Von kalter konzentrierter Salzsäure wird es nicht angegriffen, beim Erwärmen jedoch rasch und glatt in Benzol und Wismuthtrichlorid gespalten:

$$Bi(C_6H_5)_3 + 3\,HCl = BiCl_3 + 3\,C_6H_6.$$

Durch Behandlung der Lösung des Triphenylwismuths in Petroläther mit Chlor und Brom erhielten Michaelis und Polis[1] die prachtvoll krystallisierenden Additionsprodukte, das Triphenylwismuthdichlorid und -dibromid, ersteres in farblosen stark lichtbrechenden Nadeln, letzteres in gelben glänzenden Nadeln. Wäh-

[1]) Ber. XX, 53.

rend das Wismuthtriphenyl durch konzentrierte Salzsäure in der Wärme sofort zersetzt wird, zeigen sich die Additionsprodukte dagegen beständig, auch beim Kochen. Michaelis und Marquardt[1] erhielten dann i. J. 1888 noch einige Derivate des Wismuthtriphenyls, nämlich durch Umsetzung von Wismuthtriphenyl mit Wismuthtribromid in ätherischer Lösung das Diphenylwismuthbromid $Bi(C_6H_5)_2Br$, sowie durch Zersetzung von Triphenylwismuthdichlorid mit salpetersaurem Silber ein Dinitrat $Bi(C_6H_5)_3(NO_3)_2$, das in glänzenden weissen, beim Erhitzen verpuffenden Nadeln krystallisiert und sich durch konzentrierte Salzsäure wieder in das Dichlorid $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ überführen lässt. Ferner ist noch zu nennen das basische Karbonat $Bi(C_6H_5)_3O + CO_2$, welches sich durch Behandeln des Dichlorids mit Natronlauge und Einleiten von Kohlensäure bildet. Das Hydroxyd $Bi(C_6H_5)_2OH$, sowie das Sulfid $Bi(C_6H_5)_2S$ konnten nicht isoliert werden. Übrigens lassen sich das Triphenylwismuthdichlorid und -dibromid durch Versetzen der spirituosen ammoniakhaltigen Lösung mit Schwefelammonium leicht in Triphenylwismuth zurückverwandeln.

Auch mit den nächsten Homologen des Benzols ist das Wismuth in Verbindung gebracht worden, so wurde ebenfalls von Michaelis und Marquardt das p-Tritolyl- und m-Trixylylwismuth erhalten. Es sind dies ebenfalls beides noch gut krystallisierende und beständige Verbindungen, die sich in ihrem

[1]) Annal. 251, 323.

chemischen Verhalten eng an das Wismuthtriphenyl anschliessen. Von Derivaten des p-$Bi(C_6H_4CH_3)_3$ wurde in analoger Weise wie bei der Phenylverbindung das Dichlorid, Dibromid und Dinitrat erhalten, ebenso von der Xylolverbindung das Dichlorid und Dibromid, jedoch wurde schon die Beobachtung gemacht, dass die Additionsfähigkeit sich mit Eintritt von Seitengruppen in den Phenylrest abzuschwächen schien.

Auf Veranlassung des Herrn Professor A. Michaelis unternahm ich es nun zu untersuchen, ob sich auch die höheren Homologen des Benzols noch mit Wismuth in Verbindung bringen lassen, sowie durch Darstellung weiterer Derivate des Wismuthtriphenyls und einiger Isomeren der bereits bekannten Tolyl- und Xylolverbindungen die Kenntnisse über die aromatischen Wismuthverbindungen etwas zu erweitern.

Experimenteller Teil.

Wie durch die Versuche von Michaelis und Polis[1] festgestellt worden war, lässt sich die von Michaelis und Reese zuerst angewandte Methode zur Darstellung tertiärer aromatischer Phosphine, Arsine und Stibine beim Wismuth nicht mehr benutzen. Die Reaktion von Michaelis und Reese besteht bekanntlich in der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung der Chloride des Phosphors, Arsens und Antimons und Brombenzol resp. seiner Homologen in Benzol, z. B.:

$$SbCl_3 + 6\,Na + 3\,C_6H_5Br = Sb(C_6H_5)_3 + 3\,NaCl + 3\,NaBr.$$

Die Anwendbarkeit dieser Synthese beim Wismuth scheiterte erstens an der Unlöslichkeit des Wismuthtrichlorids in gegen Natrium indifferenten Lösungsmitteln, zweitens hatte sich herausgestellt, dass auch Wismuthtribromid in ätherischer Lösung in Gegenwart von Natrium nicht mehr auf Brombenzol einwirkt. Da nun ferner wegen der Nicht-

[1]) Ber. XX, 53.

existenz aromatischer Zinkverbindungen auch die Marquardt'sche Methode zur Darstellung aliphatischer Wismuthverbindungen für die aromatischen Radikale ausgeschlossen war, so blieb nur ein Zurückgreifen auf eine der ursprünglichen Löwig-schen ähnliche Darstellungsweise übrig, um zu Verbindungen des Wismuths mit aromatischen Radikalen zu gelangen.

Nach Vorschrift von Michaelis und Polis verfährt man zur Darstellung des Wismuthtriphenyls folgendermassen:

In einem hessischen Tiegel wird Wismuth bis zum Schmelzen erhitzt, dann durch Hinzubringen von in kleine Stücke geschnittenen Natrium eine Legierung von Wismuth und Natrium hergestellt. Das Natrium vereinigt sich sehr leicht mit dem geschmolzenen Wismuth. Um ein Umherschleudern der geschmolzenen Masse zu verhüten, bringt man das Natrium nur in kleinen Quantitäten zum flüssigen Metall, bedeckt den Tiegel schnell und wartet die unter heftigem Zischen und mit Feuererscheinung verlaufende Reaktion erst ruhig ab, ehe man mit dem Hinzufügen neuer Portionen Natrium fortfährt. Es ist zweckmässig, den Gehalt des Wismuths an Natrium 10 % nicht übersteigen zu lassen. Die fertige Legierung wird in noch flüssigem Zustande in einen erwärmten eisernen Mörser gegossen, nach dem Erstarren rasch zu einem groben Pulver zerkleinert und dann sofort in ein gut verschliessbares Gefäss gethan, da sie an der Luft sehr bald feucht wird.

Gleiche Gewichtsteile dieser Legierung und vollkommen trockenes Brombenzol werden dann in einem mit langem Steigrohr versehenen Rundkolben unter Hinzufügung einiger Tropfen Essigäther, der den Verlauf der Reaktion beschleunigt und die Ausbeute erhöht, ca. 60 Stunden lang im Ölbade auf 160 bis 170° erhitzt, so dass die Flüssigkeit in lebhaftem Sieden erhalten wird. Man beobachtet sehr bald eine Volumenzunahme der Legierung infolge Bildung von Bromnatrium:

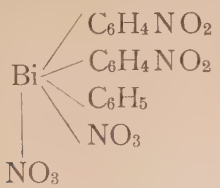
$$Bi\,Na_3 + 3\,C_6H_5Br = 3\,NaBr + Bi(C_6H_5)_3.$$

Nach genügend langem Erhitzen wird die braungefärbte Flüssigkeit klar abfiltriert und der Rückstand so lange mit warmen Benzol ausgewaschen, bis das Filtrat nahezu farblos erscheint. Statt nun das Benzol zunächst für sich auf dem Wasserbade abzudestillieren, was ziemlich zeitraubend ist, erscheint es zweckmässiger, das Gesamtfiltrat direkt mit Wasserdämpfen zu destillieren, wobei auch das überschüssige Brombenzol sehr rasch mit übergeht. Ist nahezu alles mit Wasserdämpfen Flüchtige übergetrieben, so macht man die Beobachtung, dass sich im Kühler ein fester krystallinischer weisser Körper festsetzt. Derselbe wurde gesammelt und als bei 71° schmelzendes Diphenyl erkannt. Der Destillationsrückstand wird in warmem Benzol gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade abgedunstet und der Rückstand bei 100° getrocknet. Das Wismuthtriphenyl bleibt so als anfangs schmierige, bald jedoch krystallinisch erstarrende stark braungefärbte Masse zurück. Durch Extrahieren mit

warmem Alkohol, dem ungefähr 20 % Benzol hinzugefügt sind, wird das Rohprodukt gereinigt. Beim Beginn der Krystallisation der alkoholischen Lösung lässt sich oft sehr schön der Dimorphismus des Wismuthtriphenyls beobachten, indem sich am Rande des Gefässes lange Prismen ausscheiden, während sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit schön ausgebildete Tafeln bilden. Die Ausbeute an reinem Wismuthtriphenyl betrug ungefähr 8 % des angewendeten Brombenzols. Von letzterem wurden 25 % wieder zurückgewonnen.

Derivate des Wismuthtriphenyls.

Dinitrotriphenylwismuthdinitrat.



Die grosse Beständigkeit des Wismuthtriphenyls machte es nicht unwahrscheinlich, dass sich dasselbe direkt nitrieren liess. Ich machte daher folgenden Versuch:

1 g des fein zerriebenen Wismuthtriphenyls wurde in ein kalt gehaltenes Gemisch von 4 g konzentrierter Salpetersäure und 8 g Schwefelsäure allmählich eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Nach zweistündigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Es fiel eine geringe Menge

eines weissen flockigen Niederschlages aus, derselbe wurde abfiltriert und lieferte aus alkoholischer Lösung einen weissen in Tafeln krystallisierenden Körper, der jedoch kein Wismuth enthielt, sondern aus bei 118° schmelzenden Orthodinitrobenzol bestand. Die Gesamtmenge des Wismuths befand sich dagegen in der stark sauren wässrigen Flüssigkeit als Wismuthnitrat, das durch Verdünnen mit sehr viel Wasser als basisches Salz ausgefällt werden konnte. Es hatte also offenbar eine völlige Zersetzung des Wismuthtriphenyl stattgefunden, die sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lässt:

1. $Bi(C_6H_5)_3 + 3\,HNO_3 = Bi(C_6H_4NO_2)_3 + 3\,H_2O.$

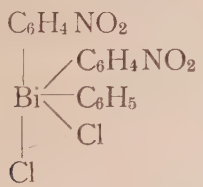
2. $Bi(C_6H_4NO_2)_3 + 3\,HONO_2 = Bi(OH)_3 + 3\,C_6H_4(NO_2)_2 + 3\,H_2O.$

Versuche mit schwächerer Salpetersäure ohne Gegenwart von Schwefelsäure führten zu demselben Resultat.

Da das Triphenylwismuthdichlorid gegen Säuren entschieden bedeutend beständiger sich erwies als Triphenylwismuth, so war es denkbar, dass es gelang, durch Behandeln des Dichlorids mit Salpetersäure in dieses Nitrogruppen einzuführen. Das Dichlorid erhielt ich leicht nach den Angaben von Michaelis und Polis durch Leiten von trocknem Chlor auf die Oberfläche einer Lösung von Wismuthtriphenyl in Petroläther.

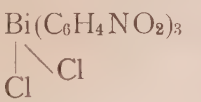
1 g des reinen in prachtvollen Nadeln krystallisierenden Triphenylwismuthdichlorids wurde in fein zerriebenem Zustande in ein kalt gehaltenes Ge-

misch aus 1 Teil Salpetersäure und 2 Teilen Schwefelsäure eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich sehr bald dunkel, an der Oberfläche schieden sich Öltropfen ab, die sich jedoch allmählich vollständig wieder lösten. Nach einstündiger Einwirkung wurde das Produkt in Wasser gegossen. Sofort fiel ein weisser flockiger Niederschlag aus, derselbe wurde abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und an der Luft, schliesslich im Exsikkator getrocknet. Das Produkt bildete im trockenen Zustande ein etwas bräunlich gefärbtes Pulver, das beim Erhitzen lebhaft verpuffte, und in welchem sich qualitativ Wismuth, Chlor und Stickstoff nachweisen liess. Die quantitative Analyse ergab jedoch einen bei mehrmaliger Darstellung stets wechselnden Gehalt an Stickstoff und Chlor. Der Stickstoffgehalt betrug ca. 6 %, der Chlorgehalt 9 %, Zahlen, die weder auf eine Verbindung:



enthaltend 4,65 % N
und 11,84 „ Cl,

noch auf die Verbindung:



enthaltend 6,51 % N
und 11,01 „ Cl

passten. Es lag allem Anschein nach ein Gemisch vor. Versuche, durch Lösungsmittel einen einheitlichen Körper zu isolieren, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit. Bei Lösungsversuchen mit Alkohol,

Benzol oder Chloroform trat stets Braunfärbung und Geruch nach Nitrobenzol auf.

Ich versuchte dann mit gewöhnlicher, konzentrierter, sowie mit rauchender Salpetersäure ohne Gegenwart von Schwefelsäure zu nitrieren. Es wurde dabei beobachtet, dass sich das Dichlorid namentlich in rauchender Salpetersäure bedeutend glatter löst, als im Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch. Im übrigen wurde in der oben angegebenen Weise verfahren. Es resultierte ein fast weisses beim Erhitzen lebhaft verpuffendes Pulver, aus dem sich jedoch ein krystallinischer Körper nicht gewinnen liess. Der Stickstoffgehalt war auf 8,8—8,9 % gestiegen, der Chlorgehalt auf 2—3 % herabgegangen. Die Analysen liessen auch in diesem Fall auf Gemische schliessen. Auch durch mehrmaliges Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Nitrierung mit reiner 100 %iger Salpetersäure, wie sie neuerdings von der Firma Valentiner & Schwarz in Leipzig in den Handel gebracht wird, war das Chlor nicht vollständig zu verdrängen.

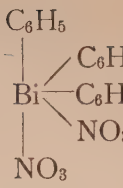
Ich hielt es daher, um zu einem einheitlichen Körper zu gelangen, nach diesen Erfahrungen für zweckmässiger, anstatt vom Dichlorid, vom Triphenylwismuthdinitrat auszugehen, unter der Voraussetzung, dass dieses Dinitrat ebenso beständig gegen Säure sei, wie das Dichlorid, was sich, wie nachfolgende Versuche zeigen, in der That bestätigte. Das schon von Michaelis und Marquardt[1] beschriebene Di-

[1]) Annal. 251.

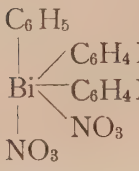
nitrat erhält man leicht aus dem Dichlorid durch Umsetzung mit Silbernitrat.

10 g des Dichlorids wurden in Alkohol, dem, um es leichter in Lösung zu bringen, ca. 30 % Essigäther oder Chloroform hinzugefügt war, auf dem Wasserbade gelöst, mit der berechneten Menge (6,66 g) Silbernitrat, in möglichst wenig verdünntem Alkohol gelöst, versetzt, vom sich sofort abscheidenden Chlorsilber rasch abfiltriert und mit warmem Chloroform nachgewaschen. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten das Dinitrat in schön ausgebildeten farblosen Nadeln ab. Die Ausbeute betrug 9 g.

1 g des so erhaltenen völlig trocknen Triphenylwismuthdinitrat wurden dann in 10 g auf 0° abgekühlte Salpetersäure allmählich eingetragen. Die verwendete Salpetersäure war die schon oben genannte reine 100 %ige. Das Dinitrat löst sich momentan in der Säure auf, wobei letztere sich nur sehr wenig dunkler färbt. Nach halbstündiger Einwirkung wurde die Säure in Wasser gegossen, der entstandene weisse flockige Niederschlag rasch mit der Saugpumpe abfiltriert, gut ausgewaschen — das Ablaufende enthält nur Spuren Wismuth —, an der Luft und schliesslich im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Es resultierte 0,75 g eines schwach gelblich gefärbten Pulvers, das in völlig getrocknetem Zustande beim Erhitzen lebhaft verpufft. Die Stickstoffbestimmung ergab 7,51 % N, während sich berechnet für:



1. $C_6H_5 \cdot Bi(C_6H_5)(C_6H_4NO_2)(NO_3) \cdot NO_3$ 6,91 % N.



2. $C_6H_5 \cdot Bi(C_6H_4NO_2)_2(NO_3) \cdot NO_3$ 8,58 % N.

Ich liess nun in derselben Weise 100 %ige Salpetersäure eine Stunde lang einwirken. Das erhaltene Produkt ergab 9,58 % N, also zu viel für ein Dinitrotriphenylwismuthdinitrat, zu wenig für die entsprechende Trinitroverbindung, welch letztere 10,02 % N verlangt. Auch durch zehnstündige Einwirkung 100 %iger Salpetersäure selbst in der Wärme konnte der Stickstoffgehalt nicht über 9,5 % gebracht werden. — Beim Übergiessen dieser Produkte mit kaltem Chloroform stellte sich nun heraus, dass sich die Substanz momentan löste, gleich darauf sich aber ein krystallinisches Pulver abschied. Letzteres wurde abfiltriert und mit kaltem Chloroform ausgewaschen. Nach dem Trocknen zeigte sich, dass der erhaltene Körper ebenfalls beim Erhitzen lebhaft verpuffte.

Die Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0,2310 g Substanz 18,40 ccm N bei 740 mm Druck und 19° C., woraus sich ein Stickstoffgehalt von 8,90 % ergiebt. Eine zweite Bestimmung lieferte aus 0,1985 g Substanz 15,25 ccm N bei 741 mm Druck und 16° C.

Eine dritte aus 0,1924 g Substanz 14,40 ccm N bei 19° und 770 mm Druck.

Dieser Stickstoffgehalt würde einem Triphenyldinitrowismuthdinitrat entsprechen: für das letztere berechnete sich:[1]

N Gefunden:

8,58 %, 8,90 %, 8,72 %, 8,71 % N.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2208 g Substanz gaben 0,2650 g CO_2
und 0,0438 g H_2O.

Berechnet: Gefunden:

33,10 % C, 1,99 % H. 32,73 % C, 2,20 % H.

Eine Wismuthbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz im Schiessrohr mit rauchender Salpetersäure drei Stunden lang auf 150° erhitzt, der Inhalt der Röhre auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne abgedampft, mit verdünntem Ammoniak die freie Salpetersäure entfernt, mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt und in einem Becherglase mit sehr viel Wasser vermischt wurde. Es fiel dann sämtliches Wismuth als Oxychlorid aus, dasselbe wurde bis zur fehlenden Chlorreaktion ausgewaschen und bei 100° auf konstantem Filter bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Auf diese Weise gaben:

0,1748 g Substanz 0,0700 g Bi_2O_3,
entsprechend 0,0560 g Bi.

Berechnet: 31,80 % Bi. Gefunden: 32,07 % Bi,

[1]) Es wurde bei sämtlichen Analysen das Atomgewicht des Wismuths zu 207,5 angenommen.

Obige Analysen lieferten den Beweis, dass das vorliegende Nitroprodukt thatsächlich ein Dinitrotriphenylwismuthdinitrat war. Bei der Nitrierung waren offenbar noch höher nitrierte Verbindungen entstanden, von denen sich diese Dinitroverbindung wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Chloroform trennen lässt. Die Ausbeute betrug aus 10 g Triphenylwismuthdinitrat 7,5 g Rohprodukt und ca. 3 g reines Dinitrotriphenylwismuthdinitrat.

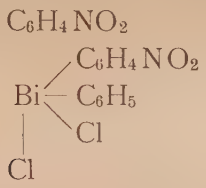
In warmem Chloroform löst sich der Körper leicht und scheidet sich beim Erkalten in flachen, glänzenden, schwach gelb gefärbten prismatischen Krystallen wieder aus. Auch aus Eisessig lässt sich die Verbindung krystallisiert erhalten. In kaltem Chloroform und Benzol ist sie nur schwer löslich, unlöslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Mit Alkohol tritt schon in der Kälte Zersetzung ein, die sich durch das Auftreten des Geruchs nach Nitrobenzol bemerkbar macht. Beim langsamem Erhitzen der Substanz für sich tritt bei ca. 150° explosionsartige Zersetzung unter Feuererscheinung ein.

Reduktionsversuche.

Es wurde der Versuch gemacht, die Nitroverbindung in ähnlicher Weise, wie es bei den Halogenderivaten des Triphenylwismuths durchführbar ist, durch Schwefelammonium in ammoniakalischer Lösung zu einer tertiären Verbindung zu reduzieren. Zu dem Zweck wurde die Nitroverbindung in alkoholischem Ammoniak gelöst und gelbes Schwefelammon

hinzugefügt. Die Flüssigkeit bleibt anfangs klar, färbt sich jedoch nach kurzer Zeit braun, schliesslich scheidet sich schwarzes Bi_2S_3 ab, es tritt also völlige Zersetzung ein.

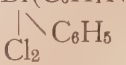
Dinitrotriphenylwismuthdichlorid.



In gleicher Weise, wie sich das Triphenylwismuthdinitrat durch konzentrierte Salzsäure in das Dichlorid überführen lässt, war anzunehmen, dass diese Reaktion auch noch nach dem Eintritt von zwei Nitrogruppen in die Phenylreste vor sich ging. Um dies festzustellen, löste ich das Dinitrodinitrat in Eisessig und setzte tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu. In der That fiel sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert wurde. Er bildet so feine weisse Nadeln, die bei 136° schmelzen und beim raschen Erhitzen verpuffen.

Chlorbestimmung:

0,1766 g Substanz lieferten 0,0828 g AgCl.

Berechnet für  : 11,84 % Cl.

Gefunden: 11,59 % Cl.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, in Äther weniger leicht, ziemlich schwer in Eisessig, unlöslich in Petroläther. Auch hier misslangen Versuche, das Chlor mittelst Schwefelammonium abzuspalten.

Die Existenz des Dinitrotriphenylwismuthdinitrats wie des entsprechenden Dichlorids liefert ebenfalls einen Beweis für die grosse Beständigkeit der fünfwertig gesättigten Wismuthverbindungen und die Festigkeit, mit der das Chlor im Trinitrophenylwismuthdichlorid gebunden ist, indem es selbst mit den stärksten Nitrierungsmitteln nicht gelingt, das Chlor durch NO_2-Gruppen vollständig zu verdrängen.

Diphenylwismuthjodid.

$Bi(C_6H_5)_2J$.

Schon Michaelis und Marquardt hatten bei ihrer Untersuchung der aromatischen Wismuthverbindungen bemerkt, dass sich Jod direkt nicht mehr mit Wismuthtriphenyl vereinigen lässt. Nochmals von mir angestellte Versuche bestätigten diese Angaben. Bringt man zu einer kalten Lösung von Wismuthtriphenyl in Petroläther eine verdünnte petrolätherische Lösung von Jod, so fällt ein anfangs flockiger, rötlich gefärbter Niederschlag aus, der sich sehr bald als schweres, intensiv rot gefärbtes Pulver zu Boden setzt. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass das rote Pulver aus Wismuthoxyjodid be-

stand, während die Bildung einer organischen jodhaltigen Wismuthverbindung nicht nachzuweisen war. Nach diesen Erfahrungen versuchte ich, ob durch Umsetzung von Triphenylwismuthdichlorid mit Jodkalium vielleicht zu einer Jodverbindung zu gelangen wäre. Zu diesem Zweck wurde einem Gramm Dichlorid, in Alkohol gelöst, die berechnete Menge Jodkalium, ebenfalls in alkoholischer Lösung, hinzugefügt. Nach Zusatz der gesamten Menge Jodkalium erscheint die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt, sehr bald tritt krystallinische Abscheidung von Chlorkalium ein. Von letzterem wurde abfiltriert und das Filtrat in Wasser gegossen. Es fiel ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der rasch abgesogen und mit Wasser ausgewaschen wurde. An der Luft und selbst im Exsikkator wird das Produkt erst ganz allmählich trocken, indem immer noch etwas durch seinen charakteristischen Geruch sich bemerkbar machendes Jodbenzol anhaftet. Es zeigt sich beim Liegen an der Luft an einzelnen Stellen Rotfärbung, offenbar von sich bildendem Oxyjodid herrührend. Das Rohprodukt wurde nach Entfernung sämtlicher Feuchtigkeit in wasserfreiem Essigäther gelöst, vom Rückstand (Oxyjodid) abfiltriert, das Filtrat verdunstet und der schön gelb gefärbte Rückstand mit viel Petroläther extrahiert. Der Petroläther hinterlässt beim Eindunsten lange Nadeln von Wismuthtriphenyl. Das in Petroläther Unlösliche wird leicht von Benzol aufgenommen und krystallisiert daraus in kleinen, schön citronengelb gefärbten Nädelchen,

die bei 133° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: 0,1702 g Substanz lieferte 0,0806 g AgJ.

Berechnet für: $Bi(C_6H_5)_2J$ 25,97 % J.

Gefunden: 25,59 % J.

Dieses Jodid löst sich nicht unverändert in Alkohol, vielmehr scheidet sich beim Verdunsten des letzteren rotes Oxyjodid ab. Das Gleiche findet beim Liegen der Verbindung an feuchter Luft statt. Aus wasserfreiem Chloroform, Benzol und Essigäther lässt sich das Diphenylwismuthjodid bei Fernhaltung von Feuchtigkeit unverändert umkrystallisieren. Es reizt die Nasenschleimhäute sehr heftig und verursacht Niesen.

Der Verlauf der Reaktionen, die sich bei der Bildung und der Zersetzung des Diphenylwismuthjodids abspielen, lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

1. $Bi(C_6H_5)_3Cl_2 + 2\,KJ = 2\,KCl + Bi(C_6H_5)_3J_2.$
2. $9\,Bi(C_6H_5)_3J_2 + 3\,H_2O = 6\,Bi(C_6H_5)_3 + 9\,C_6H_5J + 3\,BiOJ + 6\,HJ.$

Der entstehende Jodwasserstoff wirkt unter Mitwirkung von Feuchtigkeit weiter zersetzend auf $Bi(C_6H_5)_3$ ein:

3. $2\,Bi(C_6H_5)_3 + 2\,HJ + H_2O = Bi(C_6H_5)_2J + BiOJ + 4\,C_6H_6.$

Das entstandene Diphenylwismuthjodid zersetzt sich dann mit Wasser in folgender Weise:

$$Bi(C_6H_5)_2J + H_2O = BiOJ + 2\,C_6H_6.$$

Das Diphenylwismuthjodid entsteht also erst infolge eines sekundären Zersetzungsprozesses. Die Endprodukte der Einwirkung von Jodkalium auf Triphenylwismuthdichlorid in alkoholischer Lösung sind:

1. Chlorkalium, 2. Jodbenzol,
3. rotes Wismuthoxyjodid, 4. Benzol.

Es verlaufen jedoch die einzelnen Reaktionen langsam genug, um die reine Verbindung $(C_6H_5)_2JBi$ durch geeignete Lösungsmittel aus dem Gemisch zu isolieren.

Aus Obigem ergiebt sich, dass die Affinität des Jods zum Wismuthtriphenyl nicht gross genug ist, um ein beständiges Jodadditionsprodukt damit zu bilden, vielmehr zerfällt dasselbe sofort wieder, indem vorübergehend ein durch Phenyl substituiertes Wismuthtrijodid entsteht. Es ist dies ein Verhalten des Wismuth in Verbindung mit aromatischen Radikalen zum Jod, das dem der Wismuthalkyle gegenüber den Halogenen vergleichbar ist.

Versuch zur Darstellung eines Doppelsalzes:

$$Bi(C_6H_5)_3 + HgCl_2.$$

Die Untersuchungen von Michaelis und Reis[1], nach welchen sich das Triphenylstibin mit Quecksilberchlorid in der Weise umsetzt, dass Quecksilberphenylchlorid, Antimonoxychlorid und Benzol entstehen, machten eine analoge Umsetzung beim Wismuth sehr wahrscheinlich. Bringt man zu einer alkoholischen Lösung von Wismuthtriphenyl eine

[1]) Ber. 19, 444.

ebenfalls alkoholische Lösung von Sublimat, so entsteht sofort ein weisser Niederschlag. Bei der näheren Untersuchung stellte sich heraus, dass der weisse Niederschlag aus einem in Alkohol löslichen und einem darin unlöslichen Teile bestand. Aus der alkoholischen Lösung krystallisieren beim Verdunsten glänzende Schuppen aus, die bei 250° schmelzen und aus reinem Phenylquecksilberchlorid bestehen. Der in Alkohol unlösliche Teil war Wismuthoxychlorid. Der Verlauf der Reaktion war also folgender gewesen:

$$Bi(C_6H_5)_3 + HgCl_2 + H_2O = BiOCl + Hg(C_6H_5)Cl + 2\,C_6H_6.$$

o-Tritolylwismuth.

$$Bi(C_6H_4CH_3)_3.$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht in genau analoger Weise wie beim Wismuthtriphenyl. 100 g reines o-Bromtoluol (nur aus reinem o-Toluidin hergestelltes ist verwendbar), wurden mit 100 g Wismuthnatriumlegierung im Ölbade auf 180° erhitzt. Schon nach zwölfstündigem Erwärmen ist sämtliche Flüssigkeit verschwunden und längeres Erhitzen erfahrungsgemäss zwecklos. Durch Extrahieren mit warmem Benzol erhält man eine braun gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim langsamen Verdunsten Krystalle abscheiden. Durch vorsichtiges Abspülen mit kaltem Benzol lassen sich die Krystalle von dem anhängenden braun gefärbten Öl befreien. Nach

mehrmaligem Umkrystallisieren aus warmem Benzol erhält man die reine Tolylverbindung in farblosen, prachtvoll ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen. Dieselben sind isomorph mit Kalkspath und anfangs durchsichtig und glänzend, beim längeren Liegen wird die Oberfläche jedoch matt und porzellanartig, ohne dass sonst irgend welche chemische Veränderungen bemerkbar wären. Die Ausbeute an reinen Krystallen betrug ca. 3,5 g aus 100 g Orthobromtoluol.

Das o-Tritolylwismuth löst sich leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Petroläther und Alkohol. Gegen kalte konzentrierte Salzsäure ist die Verbindung beständig, beim gelinden Erwärmen tritt jedoch sofort Zersetzung ein, indem sich Öltropfen von Toluol abscheiden.

Diese leicht und glatt verlaufende Reaktion wurde auch hier für eine quantitative Wismuthbestimmung verwertet. Die Substanz wurde in einem Glasschälchen mit wenig konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis klare Lösung eingetreten war, der Überschuss der Säure möglichst verdampft und der Rückstand in viel kaltes Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Oxychlorid wurde bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

Analyse: 0,1744 g Substanz lieferten 0,0936 g BiOCl, entsprechend 0,07516 g Bi.

Berechnet: 43,19 % Bi. Gefunden: 43,09 % Bi.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2220 g Substanz gaben: 0,4280 g CO_2 und 0,0918 g H_2O.

Berechnet: 52,44 % C.	Gefunden: 52,58 % C.
4,37 „ H.	4,59 „ H.

Halogenadditionsderivate des o-Tritolylwismuth.

o-Tritolylwismuthdichlorid.

$Bi(C_6H_4CH_3)_3Cl_2$.

Leitet man auf die Oberfläche der Lösung des o-Tritolylwismuth in Petroläther einen Strom von trocknem Chlorgas, so fällt das Chloradditionsprodukt als weisser Niederschlag aus. Nach dem Trocknen, wobei Erwärmung zu vermeiden ist, und dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform erhält man die Chlorverbindung in weissen rhombischen Krystallen, die bei 160° schmelzen und in Petroläther und kaltem Alkohol nahezu unlöslich sind, dagegen von warmem Benzol, sowie Chloroform und Essigäther leicht gelöst werden.

Analyse: 0,1886 g Substanz gaben 0,0966 g AgCl.

Berechnet: 12,87 % Cl. Gefunden: 12,68 % Cl.

o-Tritolylwismuthdibromid.

$Bi(C_6H_4CH_3)_3Br_2$.

Die Bromverbindung erhält man beim Zusatz von Brom zu einer Lösung des o-Tritolylbismuthins

in Petroläther als gelben krystallinischen Niederschlag. Man fährt mit dem Bromzusatz so lange fort, bis keine Fällung mehr erfolgt und die Flüssigkeit von etwas überschüssigem Brom hellbräunlich gefärbt erscheint. Aus Benzol krystallisiert das Bromid in glänzenden gelben Nadeln, die bei 125° schmelzen. Beim Liegen an der Luft scheint sich diese Verbindung allmählich zu verändern, indem die Krystalle ihren Glanz verlieren und schliesslich zu einem weissen Pulver zerfallen, das sich nicht mehr in Chloroform vollständig löst. Es liefern daher nur frisch hergestellte Krystalle stimmende Analysen.

Brombestimmung:

0,1680 g Substanz gaben 0,0968 g AgBr.

Berechnet: 24,98 % Br. Gefunden: 24,52 % Br.

Es scheinen sich bei dieser Bromverbindung ganz allmählich ähnliche Zersetzungsvorgänge abzuspielen, wie sie oben für das nicht existenzfähige Triphenylwismuthdijodid näher beleuchtet sind. Jedoch gelang es hier nicht, eine Verbindung $(C_6H_4CH_3)_2BiBr$ zu isolieren, wohl aber die Entstehung des in Chloroform unlöslichen Oxybromides nachzuweisen.

o-Tritolylwismuthdinitrat.

$Bi(C_6H_4CH_3)(NO_3)_2$.

Aus der Chlorverbindung des o-Titrolylwismuths gelingt es leicht durch Umsetzung mit Silbernitrat das Dinitrat zu erhalten, nur ist es nötig, jede Erwärmung bei der Darstellung zu vermeiden, da

dadurch leicht Zersetzung herbeigeführt wird. Das o-Tritolylwismuthdinitrat krystallisiert aus Chloroform oder Benzol in rhombischen Krystallen, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen verpuffen.

Analyse: 0,2524 g Substanz gaben 10,7 ccm N bei 23° C. und 762 mm Druck.

Berechnet für $Bi(C_6H_4CH_3)_3(NO_3)_2$ 4,62 % N.
Gefunden: 4,79 „ „

p-Trixylylwismuth.

$Bi[C_6H_5(CH_3)_2]_3$.

Auch mit p-Bromxylol reagiert die Wismuthnatriumlegierung in glatter Weise. Man erhitzt gleiche Gewichtsteile p-Bromxylol und Wismuthnatrium auf ca. 200° so lange bis der Kolbeninhalt nahezu trocken erscheint. Nach dem Extrahieren des Reaktionsproduktes mit Benzol und dem Verdunsten des letzteren bleibt die Xylolverbindung als fast weisser Krystallkuchen zurück. Nach dem Umkrystallisieren aus warmen Benzol erhält man schneeweisse verfilzte Nadeln des p-Trixylylwismuth. Es schmilzt bei 194,5°. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit denen der Toluolverbindung nahezu überein. In Petroläther ist die Xylolverbindung sehr schwer löslich. Von konzentrierter Salzsäure wird sie ebenfalls erst beim Erwärmen in Xylol und $BiCl_3$ zersetzt, während die entsprechende Metaverbindung schon von kalter Salzsäure zersetzt wird. Es scheint also, dass bei gegenseitiger Parastellung

der Methylgruppen die Verbindung des Wismuths mit Xylol eine festere ist, als wenn die Methylgruppen die Metastellung einnehmen.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2288 g Substanz gaben 0,4625 g CO_2 und 0,1095 g H_2O.

Berechnet:	55,12 % C.	Gefunden:	55,11 % C.
	5,16 „ H.		5,31 „ H.

Wismuthbestimmung:

0,2707 g Substanz lieferten 0,1343 g BiOCl, entspr. 0,10784 g Bi.

Berechnet: 39,71 % Bi. Gefunden: 39,83 % Bi.

Halogenderivate des p-Trixylylwismuth.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Xylylwismuth in Petroläther muss man bei der Darstellung der Halogenderivate in Chloroformlösung operieren. Die Chlorverbindung bildet feine weisse Nadeln, die Bromverbindung erhält man aus Chloroform in glänzenden, zu Warzen vereinigten gelben Nädelchen. Beide Körper lösen sich nur in Benzol und Chloroform noch leicht. Beim Erwärmen eines Gemisches von Benzol oder Chloroform und Alkohol mit dem Chlorid oder Bromid scheidet sich gern etwas unlösliches Wismuthoxychlorid resp. Bromid ab. Die Chlorverbindung schmilzt bei 167,5°, das Bromid bei 130°. Auch bei diesem Bromid treten beim Liegen an der Luft Veränderungen ein.

Analysen:

Chlorbestimmung:

0,1798 g Substanz gaben 0,0865 g AgCl.

Berechnet: 11,96 % Cl. Gefunden: 11,86 % Cl.

Brombestimmung:

0,1830 g frisch dargestellter Substanz lieferten 0,0982 g AgBr.

Berechnet: 23,44 % Br. Gefunden: 22,90 % Br.

Versuche zur Darstellung von Tripseudocumylwismuth und Trimesitylenwismuth.

Es zeigte sich bei der Einwirkung von Brompseudocumol und Brommesitylen auf Wismuthnatrium, dass in beiden Fällen, trotz mehrfacher Versuche nur harzartige Produkte resultierten, in denen zwar Wismuth in geringer Menge noch qualitativ nachweisbar war, aus denen sich jedoch auf keine Weise krystallinische einheitliche Körper gewinnen liessen.

p-Tricumylwismuth.

$Bi[C_6H_4(C_3H_7)]_3$.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige p-Bromisopropylbenzol wurde aus Cumol, letzteres nach der Friedel-Craftsschen Reaktion aus Isopropylbromid und Benzol erhalten, und zwar wurde die Modifikation bei der Synthese eingeschlagen, wie sie neuerdings Radziewanowski[1] angiebt, nämlich unter Anwendung von Aluminiummetall an Stelle von Aluminiumchlorid.

[1] Ber. 1895. Fol. 1135.

200 g mit Natrium getrockneten Benzols wurden in einem grösseren Rundkolben mit einem Strom trockener Salzsäure gesättigt, was nach ca. ½stündigem Einleiten der Fall ist. Dann wurde der Gasstrom unterbrochen, 1,5 g blanke Aluminiumspähne in das Benzol gebracht und das Ganze ungefähr 12 Stunden sich selbst überlassen. Schon nach ca. 1 bis 2 Stunden bemerkt man an einzelnen Stellen Gelbfärbung des Aluminiums unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Nach genügend langer Einwirkung ist sämtliches Aluminiummetall verschwunden und es hat sich am Boden des Kolbens eine braune Schicht von Aluminiumchlorid angesammelt. Bringt man jetzt tropfenweise 100 g Isopropylbromid hinzu, so beginnt alsbald lebhafte Entwickelung von Bromwasserstoff. Unter bisweiligem Umschwenken lässt man wieder 24 Stunden lang stehen, fügt noch ½ g Aluminium und 200 g Benzol hinzu und erwärmt gelinde unter sehr langsamer Steigerung der Temperatur auf dem Wasserbade noch drei Stunden lang, jedoch ohne die Flüssigkeit ins Sieden geraten zu lassen. Nach dem Erkalten wird das Produkt mit Wasser behandelt, die obere Schicht im Scheidetrichter abgehoben und noch einige Male mit Wasser ausgewaschen, schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Ich erhielt aus 100 g Isopropylbromid auf diese Weise 55 g reines Cumol.

Zwecks Überführung in p-Bromcumol wurde in der Kälte unter Zusatz von 2,5 g Jod die berechnete

Menge Brom hinzutropfen lassen. Die Ausbeute an bei 115 -118° siedendem Bromcumol belief sich auf 67 g. Ein zweites Mal erhielt ich aus 100 g Isopropylbromid fast 70 g Bromcumol.

100 g Bromcumol wurden dann in gewöhnlicher Weise mit 100 g Wismuthnatrium 50 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem braunen dickflüssigen Öl, das nach achttägigem Stehen anfing, sich mit Krystallen zu durchsetzen. Die immer streng flüssiger werdende Masse wurde auf Thonteller gebracht, wo sie allmählich fest und krystallinisch wurde. Durch wiederholtes Abwaschen mit Äther und Absaugen auf Thontellern wurden schliesslich glänzende Krystalle erzielt, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol rein weiss erhalten wurden und sich als rhomboëdrische Tafeln vom Schmelzpunkt 159° erwiesen. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther, auch in Petroläther und Alkohol.

Mit konzentrierter Salzsäure tritt schon in der Kälte Zersetzung ein, desgleichen mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) beim Kochen, indem Cumol abgeschieden wird. Die Ausbeute war sehr gering, ca. 75 % vom Bromcumol.

Analyse:

0,1706 g Substanz gaben 0,0776 g BiOCl = 0,0624 g Bi.

Berechnet für:		Gefunden:
$Bi(C_6H_4C_3H_7)_3$:	36,76 % Bi.	36,58 % Bi.

Halogenadditionsderivate.

Die Halogenderivate wurden wegen der umständlichen und langwierigen Reindarstellung des Tricumylwismuths aus dem Rohprodukt zu erhalten gesucht. Dasselbe löst sich leicht und vollständig in Petroläther. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom scheiden sich dunkelgefärbte Niederschläge ab. Der nach der Verdunstung des Petroläthers bleibende krystallinische Rückstand wurde auf Thonteller gebracht. Nach dem Abwaschen mit Äther und Reinigen mit Benzol erhält man das Chlorid als weisse, das Bromid als schwach gelblich gefärbte Krystalle, die sich in ihrer Form ausserordentlich ähnlich sehen. Beide Körper bilden nahezu quadratische Tafeln. Auch die Lösungsverhältnisse sind beim Chlorid wie Bromid die gleichen. Beide lösen sich mit derselben Leichtigkeit in Chloroform, Benzol und Essigäther, nur wenig in Alkohol und Petroläther. Das Chlorid schmilzt bei 208°, das Bromid bei 150°. Letzteres scheint merkwürdiger Weise beständiger zu sein als die entsprechende Tolyl- und Xylylverbindung.

Chlorbestimmung:

0,2074 g Substanz lieferte 0,0920 g AgCl.

Berechnet für $Bi(C_6H_4C_3H_7)_3Cl_2$: 11,16 % Cl.

Gefunden: 10,97 „ „

Brombestimmung:

0,1744 g Substanz gaben 0,0892 g AgBr.

Berechnet: 22,08 % Br. Gefunden: 21,76 % Br.

p-Trianisylwismuth.

$Bi(C_6H_4OCH_3)_3$.

Verbindungen des Phosphors und des Arsens mit Anisol und Phenetol, dem Methyl- resp. Äthyläther des Phenols, sind schon seit längerer Zeit bekannt, und zuerst von Michaelis und Weitz[1] erhalten. Auch die entsprechenden Antimonverbindungen gelang es in neuester Zeit Michaelis und Löloff sowohl nach der Reaktion von Michaelis und Reese als auch durch Einwirkung von p-Bromanisol und -Phenetol auf Antimonnatrium darzustellen. Ich versuchte daher festzustellen, ob sich auch noch das Wismuth mit diesen verhältnismässig nur noch schwach negativen Gruppen vereinigen liesse.

200 g Bromanisol wurden mit dem gleichen Gewichte Wismuthnatrium im Ölbade erhitzt. Man beobachtet dabei, dass, sobald die Temperatur auf 180° gestiegen ist, die Flüssigkeit plötzlich in lebhaftes Sieden gerät, das auch anhält, wenn man den Kolben aus dem Ölbade herausnimmt. Nach ungefähr einer Stunde ist die Reaktion beendet und erfahrungsgemäss weiteres Erhitzen unnötig. Beim Erkalten erstarrt der gesamte Inhalt des Kolbens zu einer Krystallmasse. Dieselbe wurde in kochend heissem Benzol gelöst, das Zurückbleibende wiederholt mit heissem Benzol extrahiert und das gesamte Filtrat mit Wasserdämpfen destilliert, bis keine Öltropfen mehr übergehen. Der braungefärbte Destilla-

[1]) Ber. XX, 511.

tionsrückstand ist vollständig krystallinisch und enthielt, wie die vorläufige qualitative Untersuchung ergab, Wismuth. Nach nochmaligem Lösen in warmem Benzol, Abdunsten und Trocknen des Rückstandes bleibt eine braune, blättrig krystallinische Masse zurück. Trägt man nun letztere in kleinen Portionen in viel kaltes Benzol ein, so sieht man sich ein schweres, weisses Pulver rasch zu Boden setzen. Dasselbe wird gesammelt, mehrmals mit kaltem Benzol und kaltem Chloroform ausgewaschen, schliesslich in heissem Chloroform gelöst und diese Lösung langsam verdunsten lassen. Hierbei scheiden sich glänzende, würfelförmige Krystalle aus, die, wie die weitere Untersuchung ergab, die gesuchte Wismuthverbindung waren. Erst nach öfterem Umkrystallisieren gelingt es, das Trianisylwismuth weiss und analysenrein zu erhalten. Es schmilzt bei 190°. Als Kriterium für die Reinheit mag bemerkt werden, dass sich das erhaltene Anisylwismuth in konzentrierter Salpetersäure mit hellgelber Farbe lösen muss. Färbt sich die Säure violett, so ist der Körper noch nicht rein.

Die Ausbeute betrug 1—1½ % des angewendeten Bromanisols. Bei wiederholter Darstellung des Trianisylwismuth machte ich die Erfahrung, dass manchmal die Ausbeute an Wismuthverbindung, auch wenn man genau dieselben Materialien verwendet und genau dieselben Bedingungen bei der Synthese einhält, unter ½ % des angewandten Bromanisols

herabsinkt, indem man den Verlauf der Reaktion, wenn dieselbe einmal begonnen hat, absolut nicht mehr in der Hand hat. Erhitzt man nicht so hoch, dass das Sieden der Flüssigkeit beginnt, so bilden sich auch nach langem Erhitzen nur geringe Spuren der Wismuthverbindung. Die Ausbeute schien sich etwas günstiger zu gestalten, wenn das Verhältnis von Bromanisol zu Legierung wie 1 : 1½ gewählt und als Verdünnungsmittel etwas Xylol zugesetzt wurde.

Das Trianisylwismuth erwies sich als in kaltem und warmem Alkohol, sowie in Petroläther unlöslich, in kaltem Benzol und Chloroform ist es nur wenig löslich, beim Erwärmen jedoch findet leicht vollständige Lösung statt. Beim Übergiessen mit konzentrierter Salzsäure oder Erwärmen mit verdünnter Salzsäure tritt sofort der Geruch nach Anisol auf. Die analoge Antimonverbindung zersetzt sich erst beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure.

Die in gewöhnlicher Weise ausgeführte Wismuthbestimmung ergab aus: 0,2102 g Substanz 0,1030 g BiOCl = 0,0825 g Bi.

Berechnet: 39,26 % Bi. Gefunden: 39,25 % Bi.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1681 g Substanz gaben 0,2930 g CO_2 und 0,0655 g H_2O.

Berechnet:	47,64 % C.	Gefunden:	47,53 % C.
	3,97 „ H.		4,33 „ H.

p-Dianisyl.

$$\begin{array}{l} C_6H_4OCH_3 \\ | \\ C_6H_4OCH_3 \end{array}$$

Wie schon oben bemerkt, bildet sich bei Darstellung der Anisylverbindung des Wismuths in grosser Menge ein in Blättchen krystallisierender Körper. Zwecks näherer Untersuchung desselben wurde die von der Wismuthverbindung getrennte Benzollösung, die übrigens immer noch etwas vom Trianisylwismuth enthält, das sich jedoch nicht völlig daraus isolieren lässt, eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Es bildeten sich zunächst noch braun gefärbte Blättchen, die durch Absaugen auf Thonplatten und mehrmaliges Umkrystallisieren schliesslich rein weiss erhalten wurden. Da die Krystalle, wie sich bei der qualitativen Untersuchung herausstellte, immer noch Spuren von Wismuth, die mechanisch anhafteten, enthielten, wurde eine Reinigung mit konzentrierter Salzsäure vorgenommen, wodurch die letzten Spuren von Wismuthverbindung entfernt wurden. Nach dem vollständigen Auswaschen, zunächst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser und Trocknen erhielt ich schliesslich aus warmem Benzol glänzende farblose Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 172° liegt, und die leicht, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, sublimieren. Sie lösen sich leicht in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, sind dagegen in Äther schwer, in Petroläther unlöslich.

Eine Verbrennung ergab aus:

0,1844 g Substanz 0,5324 g CO_2 und 0,1144 g, H_2O, entsprechend 78,74 % O und 6,88 % H.

Es sind dies Zahlen, die auf ein Dianisyl $(C_6H_4OCH_3)_2$ stimmen. Dasselbe verlangt: 78,50 % C und 6,54 % H.

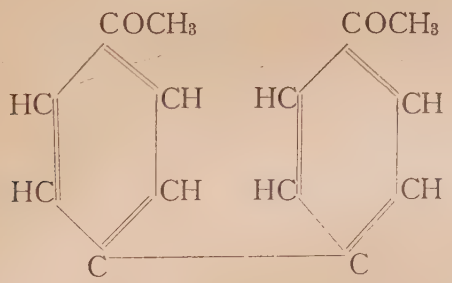
Es war also aus Bromanisol durch Einwirkung von Natrium in analoger Weise, wie aus Brombenzol durch Erhitzen mit Natrium Diphenyl sich bildet, ein Dianisyl entstanden.

Um nun zu erfahren, in welcher Stellung die beiden Anisolreste mit einander in Verbindung getreten waren, erschien die Überführung in ein Diphenol als das geeignetste Mittel. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 150° wurden die Methylgruppen abzuspalten versucht. In der That war beim Öffnen des Rohres der Geruch nach Methyljodid deutlich bemerkbar. Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wurde mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Der Rückstand löste sich leicht in Natronlauge. Auf Zusatz von Salzsäure fiel ein flockiger weisser Niederschlag, der dann mit viel Wasser ausgekocht wurde. Im farblosen Filtrat schied sich beim Erkalten eine weisse Substanz ab, die nach dem Abfiltrieren und Lösen in Alkohol aus letzterem in feinen weissen Nadeln krystallisierend erhalten wurde. In Benzol waren dieselben unlöslich. Der Schmelzpunkt lag bei 246°, nach vorsichtiger Subli-

mation des Körpers stieg der Schmelzpunkt auf 269°. Mit einer Spur Untersalpetersäure enthaltenden Schwefelsäure trat violette Färbung, mit verdünnter Chlorkalklösung orangerote Färbung ein. Der Schmelzpunkt und diese Reaktionen bewiesen, dass offenbar das p-Diphenol vorlag, wie es von Schmidt und Schultz[1] aus Benzidin erhalten und beschrieben wurde. Durch Überführung des Dianisyls in p-Diphenol durch Abspalten der Methylgruppen:

$$\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 + HJ \\ | \\ C_6H_4OCH_3 + HJ \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4OH \\ | \\ C_6H_4OH \end{matrix} + 2\,CH_3J$$

war ferner konstatiert, dass das entstandene Dianisyl als p-Dianisyl zu bezeichnen ist, also folgende Konstitution hat:



Es sei noch bemerkt, dass sich das Dianisyl mit konzentrierter Salpetersäure übergossen intensiv dunkelblau färbt, wie ja überhaupt viele Derivate der Dioxydiphenyle durch Salpeter- oder Schwefelsäure gefärbt werden.

---

[1]) Annal. 207, 334.

Derivate des p-Trianisylwismuths.

p-Trianisylwismuthdibromid.

$Bi(C_6H_4OCH_3)_3Br_2$.

Wegen der Unlöslichkeit des Anisylwismuths in Petroläther ist man auch hier genötigt, in Chloroformlösung zu operieren. Versetzt man die Lösung der Anisolverbindung in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform, so verschwindet die braune Farbe des Broms sofort. Man fährt so lange mit Bromzusatz fort, bis die Flüssigkeit von etwas überschüssigem Brom schwach braun gefärbt erscheint. Nach dem Verdunsten des Chloroforms an der Luft bleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das auf Thonteller gebracht, alsbald krystallinisch erstarrt. Die krystallinische Masse löst sich unter Zurücklassung eines geringen anorganischen Rückstandes mit grösster Leichtigkeit in Chloroform, das Filtrat hinterlässt beim Eindunsten schwach gelbgefärbte, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 103°, die sich leicht in Chloroform und Benzol lösen.

Brombestimmung:

0,1658 g Substanz lieferten 0,0908 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$Bi(C_6H_4OCH_3)_3Br_2$	
23,22 % Br.	23,30 % Br.

Dieses gut krystallisierende Bromid zeigte sich eigentümlicher Weise von grosser Beständigkeit, verändert sich nicht beim Liegen an der Luft und zersetzt sich selbst beim Kochen der alkoholischen

Lösung nicht. Löst man die Verbindung in alkoholischem Ammoniak und setzt Schwefelammon hinzu, so fällt ein weisser Niederschlag von Trianisylwismuth. Erst nach längerer Zeit tritt unter Einwirkung des Schwefelammons Schwarzfärbung ein.

Monochloranisolwismuthdichlorid.

$Bi(C_6H_3ClOCH_3)_3Cl_2$.

Auch Chlorgas wirkt auf eine Lösung von Trianisylwismuth in Chloroform ein, wobei die Lösung sofort eine gelbliche Farbe annimmt, jedoch klar bleibt. Nach dem Abdunsten des Chloroforms scheiden sich rotgefärbte Krystalle ab. Dieselben wurden in noch feuchtem Zustande auf Thonplatten gebracht, wodurch die rote Farbe, die von einer geringen Menge eines rotgefärbten Nebenproduktes herzurühren schien, etwas heller wurde. Es gelang mir jedoch nicht, durch Abwaschen oder Umkrystallisieren ein farbloses Produkt zu erzielen und wurde zwecks Feststellung des Chlorgehaltes zunächst eine quantitative Chlorbestimmung vorgenommen.

Es war bei den Halogenbestimmungen der bereits besprochenen Derivate stets das Halogen mittelst Silbernitrat direkt quantitativ aus alkolischer Lösung ausfällbar gewesen. Dies gelang jedoch im vorliegenden Falle nicht, da sich beim Erwärmen der Substanz mit Alkohol sofort unlösliches Wismuthoxychlorid ausschied. Es musste also mit Kalk geglüht werden, um das Chlor quantitativ zu bestimmen.

Es gaben: 0,1304 g Substanz 0,1324 g AgCl,
0,1068 „ „ 0,1086 „ „

woraus sich ein Chlorgehalt von 25,11 % und 25,15 % berechnet.

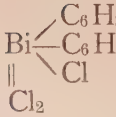
Der Körper $Bi(C_6H_3ClOCH_3)Cl_2$ verlangt 25,23 % Cl.

Da jedoch ein Körper: dessen

Entstehung allerdings beim Chlorieren des Trianisylwismuths wenig wahrscheinlich, einen Chlorgehalt von ebenfalls 25,22 % besitzt, so wurde auch noch eine Kohlenwasserstoff- und eine Wismuthbestimmung ausgeführt.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1798 g Substanz gaben 0,2348 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:
1.	$Bi(C_6H_3ClOCH_3)_3Cl_2$ 35,82 % C	35,61 % C.
	(2,5 „ H)	(2,84 „ H)
2.	 29,84 % C.	
	(2,30 „ H)	

Wismuthbestimmung:

0,1992 g Substanz lieferten 0,0732 g BiOCl = 0,0587 Bi.

	Berechnet für:		Gefunden:
1.	$Bi(C_6H_3ClOCH_3)_3Cl_2$	29,56 % Bi	29,50 % Bi.
2.	$Bi\begin{cases}C_6H_3ClOCH_3\\C_6H_4OCH_3\\Cl\\Cl_2\end{cases}$	36,94 % Bi	

Es lag also nach obigen Analysen die Verbindung $Bi(C_6H_3ClOCH_3)_3Cl_2$ vor.

Wie schon bemerkt, zersetzt sich die Verbindung beim Erwärmen mit Alkohol, indem sich BiOCl abspaltet und wahrscheinlich Monochloranisol und ein symmetrisches Dichlordianisyl entsteht nach folgender Gleichung:

$$Bi(C_6H_3ClOCH_3)_3Cl_2 + H_2O = BiOCl + C_6H_4ClOCH_3 + \begin{matrix}C_6H_4ClOCH_3\\|\\C_6H_4ClOCH_3\end{matrix} + HCl$$

Leider war die mir zur Verfügung stehende Menge des Chlorids zu gering, um über diesen Vorgang eingehende Untersuchungen anstellen zu können. Jedenfalls aber war das durchaus verschiedene Verhalten des Chlors und Brom gegenüber dem Trianisylwismuth deutlich erkennbar.

Das Chlorid schmilzt bei 133° und löst sich in Chloroform und Benzol.

p-Triphenetylwismuth.

$Bi(C_6H_4OC_2H_5)_3$.

Bei der Einwirkung von p-Bromphenetol auf Wismuthnatrium tritt nach mindestens 60stündigem Erhitzen bis nahe zum Siedepunkt der Flüssigkeit

das Phenetol in geringer Menge mit dem Wismuth in Verbindung. Beim Weiterverarbeiten des Reaktionsproduktes scheidet sich beim Destillieren des klaren Benzolauszuges mit Wasserdämpfen ein weisses Pulver aus, das sich bei der näheren Untersuchung als aus Wismuthoxyd bestehend herausstellte. Nach der Extraktion des Destillationsrückstandes mit Benzol und dem Abfiltrieren vom Wismuthoxyd bleibt nach Verjagung des Benzols ein braunes klares, ziemlich dünnflüssiges Öl zurück, welches erst nach 5 bis 6 Wochen langem Stehen anfängt teilweise krystallinisch zu erstarren. Durch Behandlung mit etwa 10 % Äther enthaltendem Alkohol lassen sich schliesslich Krystalle isolieren, die auf Thonplatten und durch wiederholtes Abwaschen mit Äther allmählich farblos werden. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, erhält man farblose, monokline Prismen vom Schmelzpunkt 73°. Die Ausbeute an reinen Krystallen betrug kaum ½ % des angewendeten Bromphenetols. — Konzentrierte Salzsäure macht aus der Verbindung sofort Phenetol frei. Selbst verdünnte Salzsäure wirkt beim Erwärmen auf 50—60° zersetzend ein. Bei dem entsprechenden Stibin ist nach den Untersuchungen von Michaelis und Löloff[1] Erhitzen bis zum Kochen erforderlich, um durch verdünnte Salzsäure Zersetzung herbeizuführen.

Das p-Triphenetylwismuth zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse wie Wismuthtriphenyl, löst sich in Chloro-

[1]) Einer gütigen mündlichen Mitteilung zufolge.

form, Benzol, Essigäther, Äther und Petroläther mit der grössten Leichtigkeit, selbst in kaltem Alkohol löst es sich ziemlich bedeutend.

Wismuthbestimmung:

0,1800 g Substanz gaben 0,0816 g BiOCl = 0,0655 g Bi.

Berechnet: 36,38 % Bi. Gefunden: 36,40 % Bi.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1730 g Substanz gaben 0,3184 g CO_2 und 0,0920 g H_2O.

Berechnet:	50,43 % C.	Gefunden:	50,19 % C.
	5,64 „ H.		5,90 „ H.

Versuche zur Darstellung von Halogenderivaten des p-Triphenetylwismuth.

Lässt man Chlor oder Brom in petrolätherischer Lösung auf Phenetolwismuth einwirken, so zeigt sich sofortige Abscheidung eines weissen Pulvers, zugleich bildet sich am Boden des Gefässes eine schmierige Masse. Nach Entfernung des Petroläthers löst sich der Rückstand beim Übergiessen mit Chloroform oder Benzol nur zum Teil, indem in beiden Fällen weisse pulverige Rückstände hinterbleiben, die als Wismuthoxychlorid bezw. -bromid identifiziert wurden. Die Lösungen hinterliessen beim Eindunsten harzartige, klebrige Massen, die schwach nach Phenetol rochen, sich aber zur Isolierung einheitlicher Ver-

bindungen nicht verwerten liessen, wie die qualitative Untersuchung ergab, auch nur noch Spuren Wismuth enthielten.

Es war also, wie es schien, bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenetolwismuth sofort Wismuth als Halogenwismuth abgespalten worden, das dann unter Einwirkung von Feuchtigkeit sehr bald in Oxyhalogenverbindungen des Wismuths übergegangen war.

Schluss.

Durch die Untersuchungen von Michaelis und Marquardt hatte sich für die Verbindungen des Wismuths mit Alkoholradikalen die Thatsache ergeben, dass das Wismuthtrimethyl das beständigste aller Wismuthalkyle ist und die Affinität des Wismuths zum Alkyl mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt des letzteren wesentlich abnimmt.

Ferner hatte sich gezeigt, dass die Wismuthalkyl-Halogene nicht mehr addieren, sondern mit diesen Dialkylwismuthverbindungen bilden. Auch den Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumverbindungen entsprechende additionelle Substanzen waren mit Jodalkylen nicht zu erhalten gewesen.

Ein in manchen Fällen analoges Verhalten ist bei den Verbindungen des Wismuths mit aromatischen Radikalen zn konstatieren.

Es lassen sich nach der Reaktion von Michaelis und Polis Verbindungen des Wismuths mit Benzol und seinen Homologen bis zum Xylol glatt erhalten. Bei Eintritt von drei Methylgruppen in den Benzolkern erscheint jedoch der negative Charakter des

Phenyls zu sehr abgeschwächt, um noch mit dem Wismuth verbindungsfähig zu sein.

Es lässt sich allerdings noch ein Tricumylwismuth erhalten, jedoch ist die wenig feste Bindung des Wismuths hier schon deutlich an der Zersetzung der Verbindung mit heisser, verdünnter Salzsäure erkennbar. Ein Gleiches ist bei den Verbindungen des Wismuths mit den sauerstoffhaltigen Radikalen des Anisols und Phenetols der Fall, wogegen die Phenyl-, Tolyl- und und Xylylbismuthine gegen verdünnte Salzsäure durchaus beständig sind.

Während nun auch das Triphenylwismuth und seine Homologen Jodalkyle und Jod nicht mehr addieren, unterscheiden sich dieselben durch die grosse Additionsfähigkeit für Chlor und Brom von den Wismuthalkylen aufs Schärfste. Es sind namentlich die Additionsderivate des Triphenyls bedeutend beständiger gegen chemische Agentien als dieses selbst. Allerdings nimmt auch hier die Stärke der beiden Affinitäten, durch die sich die Fünfwertigkeit des Wismuths charakterisiert, mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Verbindungen merklich ab.

Verbindungen des Wismuths.

I. Mit Alkoholradikalen.

$Bi(CH_3)_3$ **Trimethylwismuth** Flüss. Siedep: 106°. Derivate. $Bi(CH_3)_2Cl$ Fp. 116°, leicht zersetzlich. $Bi(CH_3)_2Br$ Fp. 74°, zersetzlich beim Erwärmen. $Bi(CH_3)Cl_2$ Fp. 242°, beständig. $Bi(CH_3)Br_2$ Fp. 214°, beständig. $Bi(CH_3)J_2$ Fp. 225°, am Licht zersetzlich. $Bi(CH_3)O$ beim Erwärmen zersetzlich. $Bi(CH_3)(NO_3)_2$? $Bi(CH_3)_2OH$, leicht zersetzlich.	$Bi(C_2H_5)_3$ **Triäthylwismuth** flüss. Siedep. bei 79 mm 107° an der Luft entzündlich, spez. Gew. 1,82. Derivate $Bi(C_2H_5)_2Br$ leicht zersetzlich. $Bi(C_2H_5)Cl_2$ do. $Bi(C_2H_5)_2Br_2$ beständig. $Bi(C_2H_5)J_2$ am Licht zersetzlich.	$Bi(C_4H_9)_3$ **Triisobutylwismuth** flüss. Siedep. bei 74 mm 160—162°, leicht entzündlich an der Luft. Derivate $Bi(C_4H_9)_2Br$, leicht entzündlich. $Bi(C_4H_9)Br_2$, beständig, Fp. 124°. $Bi(C_4H_9)_2OH$?	$Bi(C_5H_{11})_3$ **Triisoamylwismuth** flüss. Siedep. bei 70 mm 190—200° sehr zersetzlich. Derivate $Bi(C_5H_{11})_2Br$, leicht entzündlich. $Bi(C_5H_{11})Br_2$, leicht entzündlich.

II. Mit aromatischen Radikalen.

A. Mit Benzol und Homologen.

$Bi(C_6H_5)_3$

Wismuthtriphenyl

1. Rhomb, Tafeln Fp. 75°
2. Prismen Fp. 78°

sehr beständig, zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Salzsäure.

Derivate

$Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ Fp. 143°, beständig gegen konz. Salzsäure.

$Bi(C_6H_5)_3Br_2$ Fp. ? do.

$Bi(C_6H_5)_3(NO_3)_2$ beim Erhitzen verpuffend.

$Bi\begin{cases}(C_6H_4NO_2)_2\\C_6H_5\end{cases}$ $\|$ $(NO_3)_2$ do.

$Bi\begin{cases}(C_6H_4NO_3)_2\\C_6H_5\end{cases}$ $\|$ Cl_2 Fp. 136°, verpuffend.

$Bi(C_6H_5)_2J$ Fp. 133°, zersetzlich.

$Bi(C_6H_5)_2Br$ Fp. 157—158°.

$Bi(C_6H_5)_3BiO + xCO_2$ beständig.

$Bi(C_6H_4CH_3)_3$

p-Wismuthtritolyl

Fp. 120° sehr beständig, zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Salzsäure.

Derivate

$Bi(C_6H_4CH_3)_3Cl_2$ Fp. 147° sehr beständig.

$Bi(C_6H_4CH_3)_3Br_2$ Fp. 111 bis 112° beständig.

$Bi(C_6H_4CH_3)_3(NO_3)_2$ verpuffend.

$Bi(C_6H_4CH_3)_3$

o-Tritolylwismuth

Fp. 128,5°, beständig gegen kalte Salzsäure.

Derivate

$Bi(C_6H_4CH_3)_3Cl_2$ Fp. 160°, beständig.

$Bi(C_6H_4CH_3)_3Br_2$ Fp. 125° allmählich zersetzlich.

$Bi(C_6H_4CH_3)_3(NO_3)_2$ verpuffend.

$Bi[C_6H_3(CH_3)_2]_3$

m-Trixylylwismuth

Fp. 175°, beständig gegen kalte Salzsäure.

Derivate

$Bi[C_6H_3(CH_3)_2]_3Cl_2$ Fp. 161°

$Bi[C_6H_3(CH_3)_2]_3Br_2$ Fp. 117°

---

p-$Bi[C_6H_3(CH_3)_2]_3$

p-Trixylylwismuth

Fp. 194,5°, beständig gegen kalte konz. Salzsäure.

Derivate

$Bi[C_6H_3(CH_3)_2]_3Cl_2$ Fp. 167,5°, beständig.

$Bi[C_6H_3(CH_3)_2]_3Br_2$ Fp. 130° allmählich zersetzlich.

$Bi(C_6H_4C_3H_7)_3$

p-Tricumylwismuth

Fp. 159°, zersetzt sich mit warmer verdünnter Salzsäure.

Derivate

$Bi[C_6H_4C_3H_7]_3Cl_2$ Fp. 208°, beständig.

$Bi[C_6H_4(C_3H_7)]_3Br_2$ Fp. 150°, beständig.

$Bi(C_6H_4OCH_3)_3$

p-Trianisylwismuth

Fp. 190°. Zersetzung mit kalter konz. oder warmer verd. Salzsäure.

Derivate

$Bi(C_6H_3ClOCH_3)_3Cl_2$

Fp. 143°

zersetzlich.

$Bi(C_6H_4OCH_3)_3Br_2$

Fp. 103°

beständig.

$Bi(C_6H_4OC_2H_5)_3$

p-Triphenetylwismuth

Fp. 73°. Zersetzung mit konz. HCl und warmer verdünnter Salzsäure.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die vielen vortrefflichen Ratschläge und Winke, mit welchen derselbe mich bei der Ausführung meiner Arbeit zu unterstützen die Güte hatte.